

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 4004111 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 04 111.5
㉑ Anmeldetag: 10. 2. 90
㉒ Offenlegungstag: 23. 8. 90

㉓ Int. Cl. 5:
D 06 L 1/00

D 06 L 1/06
D 06 L 1/18
D 06 B 19/00
D 06 M 11/61
D 06 M 11/46
D 06 M 13/02
D 06 M 13/08
// B01F 17/12, 17/02,
17/42, D06M 15/11,
15/05, 15/263, 15/327,
15/507

DE 4004111 A1

㉔ Innere Priorität: ㉕ ㉖ ㉗
15.02.89 DE 39 04 515.3

㉘ Anmelder:

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West eV,
4150 Krefeld, DE

㉙ Vertreter:

Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Graalfs, E., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg;
Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring, W.,
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing.; Beines, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

㉚ Erfinder:

Knittel, Dierk, Priv.-Doz. Dr.; Buschmann,
Hans-Jürgen, Dr., 4150 Krefeld, DE; Schollmeyer,
Eckhard, Dr.rer.nat. habil., 4152 Kempen, DE

THE BRITISH LIBRARY

11 SEP 1990

SCIENCE REFERENCE AND
INFORMATION SERVICE

㉛ Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden oder Garnen

Es wird ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden, Garnen oder tierischen Haaren beschrieben, bei dem die Flächengebilde, Garne oder Haare zur Entfernung der Faserbegleitstoffe mit einem Fluid behandelt werden. Hierbei wird als Fluid ein überkritisches Fluid verwendet.

DE 4004111 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden, Garnen oder Haaren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

5 Für die Herstellung von textilen Flächengebilden, d. h. Geweben oder Wirkwaren sowie für die Herstellung und Verarbeitung von Garnen, d. h. Multifilamentgarne und Fasergarne, ist es erforderlich, bestimmte Faserbegleitstoffe gezielt auf die jeweils zu verarbeitenden Garne aufzutragen und hierdurch beispielsweise das Reibungsverhalten der Garne, die Beständigkeit derselben gegenüber einer mechanischen Beanspruchung zu verbessern oder die elektrostatische Aufladung der Garne zu verringern. Hierbei können diese Faserbegleitstoffe, die auch als Präparationen bezeichnet werden, in niedermolekulare und hochmolekulare Präparationen eingeteilt werden.

Die niedermolekularen Präparationen, die üblicherweise im Bereich der Garnverarbeitung bzw. zur Herstellung von Maschenwaren, wie beispielsweise Singlejersey oder Interlock, verwendet werden, bestehen in der Regel aus einem Gemisch aus einem Emulgator, wie beispielsweise einem ethoxylierten Addukt, mit einem Fett, Paraffinkohlenwasserstoff, Wachs o. dgl.

Die hochmolekularen Präparationen, die auch üblicherweise als Schlichte bezeichnet und in der Regel vor dem Verweben der Garne auf die Kette appliziert werden, lassen sich in natürliche hochmolekulare Produkte und synthetische hochmolekulare Produkte einteilen. Hierbei wird die Gruppe der natürlichen hochmolekularen Präparationen im wesentlichen von Stärke, Stärkederivaten und Zellulosederivaten, wie beispielsweise Carboxymethylzellulose oder Methylzellulose, gebildet, während die Gruppe der synthetischen hochmolekularen Präparationen überwiegend aus Polyacrylat-, Polyvinylacetat- und Polyesterharzprodukten besteht, wobei auch Mischungen von synthetischen und natürlichen Präparationen bekannt sind.

Neben den zuvor genannten Präparationen weisen tierische Haare, wie beispielsweise Wolle, Alpaca, Mohair oder Angora, natürliche Faserbegleitfaserstoffe auf, die zu Beginn der textilen Verarbeitung entfernt werden müssen. Hierbei bestehen diese Faserbegleitstoffe neben den üblichen Verschmutzungen, wie beispielsweise Staub, Kot, Sand o. dgl., überwiegend aus Fett und Wachse unterschiedlicher Zusammensetzung. So weist beispielsweise die Rohwolle (Schweißwolle) zwischen etwa 12 Gew.-% und etwa 47 Gew.-% Wollfett und Schweiß auf, wobei das Wollfett ein Gemisch von freien Fettsäuren, wachsähnlichen Estern und höheren Kohlenwasserstoffen darstellt.

Die vorstehend genannten Faserbegleitstoffe (Präparationen bzw. bei Haaren die Fette, Wachse und sonstige Verschmutzungen) müssen vor der weiteren Verarbeitung der Garne, Flächengebilde oder Haare, beispielsweise vor dem Färben, Drucken oder Ausrüsten, entfernt werden.

Zur Entfernung der zuvor genannten Faserbegleitstoffe sind im wesentlichen zwei Verfahren bekannt, die sich durch das jeweils verwendete Behandlungsfliuid unterscheiden. So werden üblicherweise die auf Garne applizierten niedermolekularen Präparationen sowie die Schichten von Geweben durch Behandlung mit wäßrigen Fluida ausgewaschen, wobei diese Fluida neben Wasser noch Alkalispender sowie Tenside, vorzugsweise nichtionische oder anionische Tenside, aufweisen. Für die Entfernung von niedermolekularen Präparationen von Wirkwaren ist es daneben noch bekannt, diese niedermolekularen Präparationen mittels organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Perchlorethylen oder Methylenchlorid, zu entfernen.

40 Analog zu den zuvor beschriebenen Verfahren zur Entfernung der Präparationen werden die aus Fette, Wachse und/oder sonstigen Verschmutzungen bestehenden Faserbegleitstoffe der tierischen Haare ausgewaschen. So arbeitet man beispielsweise bei der Rohwollwäsche in den überwiegenden Fällen mit wäßrigen tensidhaltigen Systemen, wobei zu diesem Zwecke die Rohwollflocke durch verschiedene, hintereinander angeordnete Bäder transportiert wird, was entsprechend aufwendig ist.

Die vorstehend beschriebenen bekannten Verfahren weisen den Nachteil auf, daß bei der Behandlung mit wäßrigen Systemen ein nachträgliches Trocknen der gewaschenen Flächengebilde, Garne bzw. Haare erforderlich ist, was wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers relativ energieaufwendig ist.

Darüber hinaus werden teilweise pro kg Ware zwischen etwa 5 l und etwa 300 l Wasser benötigt, so daß entsprechend hohe Abwassermengen anfallen.

Bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln sind erhöhte Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Außerdem wird durch die behandelte Ware, insbesondere bei synthese-faserhaltigen Waren, ein Teil des Lösungsmittels, d. h. zwischen etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 2,5 Gew.-%, von der Ware adsorbiert. Daneben ist es bei paraffinhaltigen Präparationen bisweilen erforderlich, die jeweils so präparierte Ware zunächst im wäßrigen System und anschließend mit Lösungsmitteln zu behandeln, um die Präparation restlos zu entfernen.

55 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der angegebenen Art zur Verfügung zu stellen, durch das die vorstehend genannten Faserbegleitstoffe besonders gut entfernt werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden, Garnen oder Haaren vorgeschlagen, bei dem das Flächengebilde, Garn oder Haar zur Entfernung der Faserbegleitstoffe mit einem Fluid behandelt wird, wobei dieses Fluid ein überkritisches Fluid ist. Hierbei wird unter dem Begriff überkritisches Fluid ein solches System verstanden, bei dem der Druck und/oder die Temperatur des Fluids oberhalb des für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Druckes, der für das jeweilige Fluid charakteristischen kritischen Temperatur und/oder das Volumen unterhalb dem kritischen Volumen liegen. Mit anderen Worten befindet sich somit das überkritisches Fluid oberhalb des kritischen Punktes, wobei ein derartiges System auch als superkritisches Gas oder Flüssigkeit im superkritischen Zustand bezeichnet wird. In diesem Zustand weist das überkritisches Fluid annähernd die Viskosität des entsprechenden Gases und eine Dichte auf, die annäherungsweise der Dichte des entsprechend verflüssigten Gases entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So lassen sich mit dem überkritischen Fluid die zuvor genannten Faserbegleitstoffe besonders gut und schnell entfernen, was auf die zuvor genannte, mit einem Gas vergleichbar geringe Viskosität und die mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbare Dichte erklärt wird. Mit anderen Worten wird durch Anwendung des überkritischen Fluids bedingt durch dessen niedrige Viskosität die Kinetik des Stoffaustausches erhöht, während die mit einer entsprechenden Flüssigkeit vergleichbare Dichte des überkritischen Fluids dessen gute Lösevermögen für die vorstehend genannten Faserbegleitstoffe sicherstellt. Darüber hinaus besteht der Vorteil, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kein Abwasser auftritt, da die Faserbegleitstoffe nach dem Entfernen von der Ware in dem überkritischen Fluid gelöst dispergiert und/oder emulgiert sind und relativ leicht hieraus entfernt werden können. Auch ist im Vergleich zu den vorstehend beschriebenen bekannten Verfahren die Energiebilanz bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich günstiger, da nicht, wie bei Anwendung von wäßrigen Systemen, die Ware nach der Entfernung der Faserbegleitstoffe getrocknet werden muß. Vielmehr bewirken eine einfache Temperatur- bzw. Druckabsenkung und/oder eine Vergrößerung des Volumens, daß das überkritische Fluid in das entsprechende Gas umgewandelt wird, während die hierin gelösten Faserbegleitstoffe als flüssige oder feste Produkte zurückbleiben. Dies wiederum führt dazu, daß die so von dem überkritischen Fluid abgetrennten Faserbegleitstoffe einfach aufgearbeitet und/oder wiederverwendet werden können, so daß sie ohne große Reinigung erneut beispielsweise zum Präparieren bzw. Schlichten verwendet werden können.

Die zuvor beschriebene Isolierung der Faserbegleitstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in besonders einfacher Weise durch eine Temperatur- bzw. Druckabsenkung und/oder eine Vergrößerung des Volumens erreicht werden kann, bietet sich insbesondere dann an, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung von tierischen Haaren, insbesondere Wolle, eingesetzt wird. Hierbei fallen dann die in dem überkritischen Fluid gelösten, dispergierten und/oder emulgierten Fette, Wachse und sonstige Verschmutzungen bei einer entsprechenden Temperatur- bzw. Druckabsenkung und/oder einer Volumenvergrößerung des überkritischen Fluids als feste bis pastöse Masse an, die dann zur Gewinnung des hierin enthaltenen Wollfettes, das in der Pharmazie und in der Kosmetik ein wichtiger Rohstoff darstellt, besonders einfach weiterverarbeitet werden kann, da hierbei die beim Stand der Technik erforderliche aufwendige Isolierung des Wollfettes aus dem wäßrigen System entfallen kann.

Wird darüber hinaus noch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als überkritisches Fluid ein nicht toxisches System verwendet, so hat dies den weiteren Vorteil, daß selbst bei einer plötzlich auftretenden Undichtigkeit in der jeweils eingesetzten Maschine keine giftigen Stoffe in die Atmosphäre entweichen können. Selbst wenn die jeweils behandelte Ware einen Teil des überkritischen Fluids adsorbiert, was bei der Verwendung von Perchlorthylen nach den bekannten Verfahren der Fall ist, kann dieser von der Ware adsorbierte Anteil besonders einfach und schnell entfernt werden, da hierfür lediglich eine Druck-, Temperaturniedrigung und/oder Volumenvergrößerung erforderlich sind, um den adsorbierten Anteil des überkritischen Fluids restlos aus der jeweils behandelten Ware zu entfernen.

Üblicherweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Flächengebilde, Garne oder Haare mit dem überkritischen Fluid etwa 30 Sekunden bis etwa 60 Minuten behandelt. Hierbei hängt die Behandlungszeit von der jeweils behandelten Chargengröße, den zu entfernenden Faserbegleitstoffen, der Warendichte und dem eingesetzten überkritischen Fluid ab, wobei festgestellt werden konnte, daß vorzugsweise Behandlungszeiten zwischen etwa 2 Minuten und etwa 15 Minuten ausreichen, um die auf Garne oder Flächengebilde applizierten Präparationen restlos zu entfernen. Diese relativ kurzen Behandlungszeiten gelten insbesondere für solche Anwendungsfälle, bei denen die jeweils zu behandelnde Ware aufgrund ihrer Warenstruktur bzw. ihrer Warenaufmachung besonders gut zu durchströmen ist, was beispielsweise für Flächengebilde mit einem Quadratmetergewicht zwischen etwa 80 g und etwa 150 g oder für die Strangbehandlung von Flächengebilden zutrifft.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendete Behandlungstemperatur richtet sich nach dem jeweils verwendeten Fluid und der zu behandelnden Ware. Üblicherweise liegt diese Temperatur zwischen etwa 8°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 31°C und etwa 197°C, wobei beispielsweise bei Waren aus Wolle oder Baumwolle vorzugsweise die Temperaturen nicht über 100°C betragen sollen. Bei Waren aus Synthefasern bzw. mit einem Synthefaseranteil können auch Temperaturen zwischen etwa 100°C und etwa 200°C, vorzugsweise Temperaturen zwischen etwa 100°C und etwa 150°C, angewendet werden, da überraschenderweise festgestellt wurde, daß durch Verwendung des überkritischen Fluids die Gefahr der Bildung von Lauffalten verringert wird. Weiterhin wurde beobachtet, daß im Vergleich zu einer wäßrigen Behandlung die Strukturentwicklung, d. h. das Volumen der behandelten Ware, verbessert wurde, so daß insbesondere für solche Waren, bei denen durch die Vorbehandlung die Strukturentwicklung ausgelöst wird, das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut einsetzbar ist. Auch wird bei den zuvor genannten relativ hohen Temperaturen, d. h. Temperaturen zwischen etwa 100 und etwa 180°C, die Löslichkeit der Präparationen vergrößert, so daß die Behandlungszeiten entsprechend verkürzt werden können.

Der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Druck richtet sich nach dem jeweils eingesetzten Fluid. Üblicherweise variiert dieser Druck zwischen etwa 30 bar und etwa 230 bar, vorzugsweise zwischen etwa 70 bar und etwa 300 bar.

Grundsätzlich kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als überkritisches Fluid jedes Systems eingesetzt werden, das sich unter den zuvor genannten Temperaturen und Drücken im überkritischen Zustand befindet. Vorzugsweise werden hierfür als überkritisches Fluid Alkane, insbesondere Ethan, Propan oder Pentan, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischungen miteinander eingesetzt. So ist beispielsweise das überkritische Fluid Ethan für solche Behandlungen geeignet, bei denen die Behandlungstemperaturen oberhalb von etwa 35°C und der Behandlungsdruck über etwa 50 bar liegen. Das überkritische Fluid Propan wird für Behandlungen mit einer Temperatur oberhalb von etwa 100°C und einem Druck oberhalb von etwa 42 bar, das überkritische Fluid Pentan wird für Behandlungen bei Temperaturen

oberhalb von 197°C und einem Druck oberhalb von etwa 34 bar, das überkritische Fluid Trifluor-Chlor-Ethan wird für Behandlungen bei Temperaturen oberhalb von etwa 29°C und einem Druck oberhalb von etwa 38 bar, das überkritische Fluid Ethylen wird für Behandlungen bei einer Temperatur oberhalb von etwa 9°C und bei einem Druck von etwa oberhalb 50 bar, und das überkritische Fluid Ammoniak wird beispielsweise bei einer Behandlung oberhalb von 132°C und einem Druck oberhalb von etwa 120 bar eingesetzt.

Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei der Vorbehandlung von Garnen bzw. Flächegebilden mit überkritischem Kohlendioxid bei Behandlungstemperaturen von oberhalb etwa 32°C und einem Behandlungsdruck von oberhalb etwa 74 bar, da dieses überkritische Fluid sehr gute Löseeigenschaften für eine Reihe von Präparationen hat. Darüber hinaus ist es ferner untoxisch, so daß bei einer Undichtigkeit in der jeweils für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Maschine hier keine nennenswerte Gefahr auftritt, weil in diesem Fall das überkritische Fluid als Kohlendioxid-Gas entweicht. Auch können wegen der vorstehend genannten, relativ niedrigen kritischen Temperatur mit überkritischem Kohlendioxid insbesondere gut solche Waren behandelt werden, bei denen beispielsweise ein zu starkes Schrumpfen oder Verfilzen verhindert werden soll, so daß mit einem derartigen überkritischen Fluid besonders gut Präparationen auf Woll- oder Baumwollartikeln entfernt werden können. Auch konnte festgestellt werden, daß sich ein derartiges überkritisches Fluid für die Rohwollwäsche einsetzen läßt, da hiermit neben den natürlichen Fetten und Wachsen der Rohwolle auch besonders gut und schnell sonstige Verschmutzungen, wie beispielsweise Schmutzpartikel, Staub, Urin, Kot o. dgl., entfernt werden können.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren bei tierischen Haaren im Rahmen der Vorwäsche der Rohware, d. h. somit zum Entfernen von natürlichen Fetten und Wachsen, wie beispielsweise Wollfett, und sonstigen Verschmutzungen eingesetzt, so konnte festgestellt werden, daß sich hierbei als überkritisches Fluid insbesondere die zuvor genannten Alkane, vorzugsweise Ethan, besonders gut eignet. Dies hängt einerseits damit zusammen, daß die Alkane, insbesondere Ethan, nicht so hohe Drücke und/oder Temperaturen erfordern, so daß auch entsprechend geringere Anforderungen an die Ausgestaltung der hierfür verwendeten Vorrichtungen zu stellen sind. Ferner besitzen die zuvor genannten Faserbegleitstoffe, insbesondere Wollfett und die an die Rohwolle anhaftenden Verschmutzungen, in Alkanen, insbesondere Ethan, eine hohe Lösegeschwindigkeit und eine besonders gute Löslichkeit, so daß entsprechend nur kurze Behandlungszeiten erforderlich sind. Darüber hinaus können die so entfernten Faserbegleitstoffe besonders einfach und schnell aus dem überkritischen Fluid entfernt werden, wobei es hierzu lediglich erforderlich ist, das überkritische Fluid aus seinem überkritischen Zustand in das entsprechende Gas umzuwandeln, was beispielsweise durch eine Temperatur-, Druckabsenkung und/oder Volumenvergrößerung erreicht werden kann. Das hierbei dann anfallende und aus dem überkritischen Fluid entsprechend entstehende Gas kann dann beispielsweise wieder aufgefangen oder einfach abgepackelt werden, während die aus der Rohwolle entfernten Faserbegleitstoffe als pastöse oder feste Masse vorliegen. Somit fallen auch bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Rahmen der Rohwollwäsche im Vergleich zu dem bekannten Verfahren keine Abwassermengen an, so daß ein derartiges Verfahren insbesondere sehr ökologisch durchführbar ist.

Vorzugsweise werden bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die tierischen Haare, insbesondere die Rohwolle, als Haufwerk, vorzugsweise als Preßkuchen, von dem überkritischen Fluid durchströmt. Hierbei entspricht diese Aufmachung einer Aufmachung, wie sie beispielsweise aus der Färbung von Flocken bekannt ist, d. h., die tierischen Haare, wie z. B. die Rohwollflocke, werden in einem perforierten zylindrischen Innenmantel angeordnet, der dann entsprechend in einem zylindrischen Autoklaven derart angeordnet wird, daß das überkritische Fluid den Flockkuchen von innen nach außen und/oder von außen nach innen durchströmen kann. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, durch ein stehendes Bad des überkritischen Fluids die tierischen Haare, beispielsweise über entsprechende Rechen, zu fördern.

Ferner ist es möglich, anstelle der einzelnen vorstehend genannten überkritischen Fluida eine Mischung von überkritischen Fluida zu verwenden, wobei vorzugsweise auch binäre und ternäre Gemische eingesetzt werden. Hierdurch wird es ermöglicht, die Eigenschaften des jeweils eingesetzten Fluidgemisches auf die jeweiligen Anforderungen, d. h. die jeweils applizierte Präparation bzw. die vorhandenen Faserbegleitstoffe und die zu behandelnde Ware, anzupassen. Wird beispielsweise von dem eingesetzten Fluidgemisch gefordert, daß es gleichzeitig niedermolekulare und hochmolekulare Präparationen entfernen soll, so empfiehlt es sich, in einem derartigen Fall beispielsweise mit einem binären Gemisch eines chlorierten Alkans bzw. Alkens und einem Alkohol, vorzugsweise Ethanol, zu arbeiten. Hierbei wird die niedermolekulare Präparation und ein Teil der hochmolekularen Präparation von dem chlorierten Alkan bzw. Alken, wie beispielsweise Trichlorethylen oder Methylenchlorid, gelöst, während der noch verbleibende Anteil der hochmolekularen Präparationen durch den Alkohol entfernt wird.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch ein Moderator zugesetzt wird. Hierbei werden durch Zusatz des Moderators, der sich nicht zwangsläufig im überkritischen Zustand befinden muß, gezielt die Löseeigenschaften für Präparationen bzw. bestimmte sonstige Faserbegleitstoffe eines derartigen überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches auf die jeweiligen Anforderungen abgestimmt, so daß hierdurch auch besonders gut wasserlösliche Präparationen oder Verschmutzungen, wie Kot, Urin, Staub o. dgl. entfernt werden können. So konnte beispielsweise festgestellt werden, daß mit überkritischem Kohlendioxid, das einen Zusatz von Wasser als Moderator aufwies, besonders gut eine Mischung von einer niedermolekularen Präparation, bestehend aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen mit Emulgator, mit höhermolekularen Präparationen, bestehend aus Polyacrylsäurederivaten, Polyesterharzen oder Polyvinylacetaten (vollverseift oder teilverseift), entfernt wurde, so daß ein derartiges System insbesondere zum Entschlichten von Webwaren besonders gut geeignet ist.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß als Moderator zusätzlich zu dem Wasser oder anstelle des Wassers Tenside, insbesondere nichtionische oder anionische Tenside, zugesetzt

werden. Durch einen derartigen Tensidzusatz erhöht sich das Lösevermögen des überkritischen Fluids bzw. Fluidgemisches für insbesondere höhermolekulare Präparationen oder Verschmutzungen, wie z. B. Staub, Kot und/oder Urin, so daß dieses System ebenfalls insbesondere zum Entschlichten oder für die Vorreinigung von tierischen Haaren, insbesondere für die Rohwollwäsche, eingesetzt wird. Bei besonders schwer löslichen niedermolekularen Präparationen, die beispielsweise aus höheren Paraffinkohlenwasserstoffen bestehen, reicht in der Regel das überkritische Fluid, beispielsweise Kohlendioxid oder die zuvor genannten Alkane, allein. Hingegen kann es bei solchen niedermolekularen Präparationen, die polare Bestandteile aufweisen, empfehlenswert sein, dem überkritischen Fluid Wasser und/oder die zuvor genannten Tenside zuzusetzen, um hierdurch schneller noch die polaren Substanzen zu entfernen.

Bei den als Moderator verwendeten Tensiden handelt es sich üblicherweise um die an sich bekannten nichtionischen oder anionischen Tenside, wie beispielsweise Alkylbenzolsulfate, -sulfonate, lineare Alkylsulfate, -sulfonate, ethoxylierte Alkylphenole und/oder ethoxylierte Fettalkohole, wobei sowohl die zuvor genannten Produkte allein als auch in Mischung eingesetzt werden können.

Üblicherweise liegen die zuvor genannten Moderatoren in dem überkritischen Fluid bzw. Fluidgemisch in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.-% und etwa 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 5 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches, vor.

Abhängig von der jeweils zu behandelnden Ware und deren Aufmachung richtet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Flottenverhältnis. Üblicherweise variiert es zwischen einem Wert von 1 : 2 bis etwa 1 : 100, vorzugsweise zwischen etwa 1 : 8 bis 1 : 25. Soll beispielsweise die niedermolekulare Präparation von einem als Kreuzspule aufgemachten Garn entfernt werden, so kann dies bei relativ niedrigen Flottenverhältnissen, beispielsweise Flottenverhältnissen zwischen 1 : 2 bis 1 : 10, geschehen. Soll hingegen eine hochmolekulare Präparation von einem auf einen Warenträger aufgewickelten Flächengebilde, beispielsweise einem Gewebe, entfernt werden, so liegt hierbei üblicherweise das Flottenverhältnis zwischen 1 : 8 bis etwa 1 : 20. Bei einer Strangbehandlung von Flächengebilden, beispielsweise Gewebe, Singlejersey in Schlauchform oder aufgeschnitten, kann abhängig von der jeweils eingesetzten Maschine das Flottenverhältnis variieren. Bei den sogenannten Kurzflottenmaschinen variiert das Flottenverhältnis in einem Bereich zwischen etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 15, während die Overflow-Typen üblicherweise bei einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 20 bis etwa 1 : 40 arbeiten.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß während der Behandlung das überkritische Fluid kontinuierlich gereinigt wird. Hierdurch wird eine Erhöhung der Lösekinetik der Faserbegleitstoffe erreicht, da die Konzentration der abgelösten bzw. abgeschwemmten Faserbegleitstoffe in dem Fluid durch die kontinuierliche Reinigung desselben auf einen geringen Wert gehalten wird. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, insbesondere bei großen Flottenverhältnissen, auf eine derartige kontinuierliche Reinigung des jeweils verwendeten Fluids bzw. Fluidgemisches zu verzichten, so daß nach Beendigung der Behandlung das mit den Faserbegleitstoffen beladene Fluid regeneriert wird.

Zur Regeneration des mit den Faserbegleitstoffen beladenen Fluids bestehen mehrere Möglichkeiten. So sieht eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß das beladene Fluid über entsprechende Filter gepumpt wird, wobei diese Filter die gelösten Faserbegleitstoffe adsorbieren bzw. die abgeschwemmten Faserbegleitstoffe abfiltrieren. Hierfür eignen sich insbesondere die an sich bekannten Kieselgel-, Kieselgur-, Kohle-, Zeolithe- und Aluminiumoxidfilter.

Ferner besteht die Möglichkeit, das mit den Faserbegleitstoffen beladene Fluid bzw. Fluidgemisch durch eine Temperatur- bzw. Druckerniedrigung oder eine Volumenvergrößerung zu regenerieren. Hierbei wandelt sich das überkritische Fluid in das entsprechende Gas bzw. das überkritische Fluidgemisch in die entsprechenden Gase um, das bzw. die dann entsprechend aufgefangen wird bzw. werden und erneut zur Entfernung von Faserbegleitstoffen verwendet werden können. Hierbei scheiden sich die Faserbegleitstoffe als flüssige oder feste Produkte ab, die entsprechend, wie vorstehend beschrieben, erneut für die weitere Präparierung bzw. Schlichtung von Garnen einsetzbar sind oder im Falle der Rohwollwäsche zur Isolierung wertvoller Rohstoffe weiter aufgearbeitet werden können.

Eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht einen Zweistufenprozeß vor. Hierbei wird in der ersten Stufe die Ware mit einem nicht überkritischen Fluid behandelt. In der sich hier anschließenden zweiten Stufe werden die Druck-, Temperatur- und/oder Volumenbedingungen derart geändert, daß das zunächst nicht überkritische Fluid in den überkritischen Zustand überführt wird, wobei eine derartige Behandlung nur sinnvollerweise mit solchen Fluida durchgeführt werden kann, die unter Raumtemperaturbedingungen flüssig sind.

In Abwandlung der zuvor beschriebenen Verfahrensvariante sieht eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vor, daß die zweite Stufe mit einem anderen Fluid durchgeführt wird als die erste Stufe. So können beispielsweise Waren zunächst mit Wasser, wäßrigen Systemen oder organischen Lösungsmitteln behandelt werden und ggf. nach mechanischer Entfernung des Wassers bzw. der organischen Lösungsmittel anschließend der Behandlung mit dem überkritischen Fluid unterworfen werden, wobei hierdurch eine Verdrängung des bereits mit Faserbegleitstoffen, insbesondere im Fall der Rohwollwäsche mit Verschmutzungen (z. B. Kot, Urin, Staub) beladenen Wassers bzw. der organischen Lösungsmittel durch das überkritische Fluid erfolgt. Durch eine derartige Verfahrensweise, die ein besonders gutes Entfernen sowohl von polaren als auch nicht polaren Faserbegleitstoffen sicherstellt, wird zudem noch erreicht, daß im Falle der Anwendung von Wasser eine energieaufwendige Trocknung entfallen kann und im Falle der Verwendung von organischen Lösungsmitteln keine Adsorption derselben an der Ware stattfindet.

Wie bereits vorstehend ausgeführt, kann zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die hierbei zu behandelnde Ware unterschiedlich aufgemacht sein. So ist es beispielsweise möglich, die Ware auf einen Warenträger aufzuwickeln, d. h. bei Garnen auf einen entsprechenden Kreuzspulträger und bei Flächengebilden auf einen entsprechenden Träger, und anschließend die so aufgemachte Ware in einem Autoklaven unter den

vorstehend genannten Bedingungen mit dem überkritischen Fluid zu behandeln. Insbesondere bei solchen Flächengebilden, bei denen durch die Vorbehandlung eine Struktur entwickelt werden soll, ist es empfehlenswert, eine Strangbehandlung vorzunehmen. Hierzu wird ein endloser Strang kontinuierlich mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit innerhalb eines als Jets ausgebildeten Autoklaven transportiert, wobei die in Strangform aufgemachte Ware zeitweise in das überkritische Fluid eintaucht.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben. Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

15 Garn- und Maschenwareproben, nachfolgend bezeichnet mit Garn 1 bis 8 und Maschenware 9 bis 15, wurden in einem Laborautoklaven unter folgenden Bedingungen behandelt:

Fluid:	überkritisches Kohlendioxid
Behandlungszeit:	2 Minuten
Behandlungsdruck:	90 bar
Behandlungstemperatur:	50°C

Von jeder der 15 Proben wurden vor und nach der Behandlung durch Extraktion in Anlehnung an DIN 54 278 die Präparationsmittelaufgabe bestimmt, wobei anstelle der in der Norm vorgeschlagenen Lösungsmittel eine Sukzessivextraktion mit Trichlorethylen und Wasser durchgeführt wurde. Bei polyesterhaltigen Proben wurden zusätzlich in Trichlorethylenextrakt die Konzentration der extrahierten Oligomere nach Textil-Praxis, 28, 1973, S. 345, quantitativ bestimmt und in Abzug gebracht.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

	Präparationsmittelaufgabe in Gew.-%	
	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Garn 1	4,8	0,2
Garn 2	6,2	0,1
Garn 3	0,9	<0,05
Garn 4	2,1	0,15
Garn 5	2,5	0,08
Garn 6	3,1	0,1
Garn 7	2,6	0,1
Garn 8	1,8	0,05
Maschenware 9	7,5	0,1
Maschenware 10	6,3	0,2
Maschenware 11	2,4	<0,05
Maschenware 12	4,8	0,15
Maschenware 13	5,2	0,12
Maschenware 14	3,7	0,2
Maschenware 15	3,3	0,1

Wie in dieser Tabelle zu entnehmen ist, sind durch die vorstehend beschriebene Behandlung alle Präparationen nahezu quantitativ entfernt worden. Hierbei handelte es sich um niedermolekulare Präparationen, wie durch infrarotspektroskopische Untersuchungen sowie an der Hand der Konsistenz der extrahierten Präparationen festgestellt werden konnte.

Beispiel 2

10 Gewebeproben, die nachstehend mit Gewebe 1 bis 10 bezeichnet sind, wurden in dem zuvor genannten Laborautoklaven unter folgenden Bedingungen behandelt:

Fluid:	überkritisches Kohlendioxid mit 4 Vol.-% Wasser und 2 Gew.-% anionisches Tensid
Behandlungszeit:	4 Minuten
Behandlungsdruck:	110 bar
Behandlungstemperatur:	70°C

Von den Gewebeproben wurden zunächst die auf die Kette applizierte Schlichte (hochmolekulare Präparation) qualitativ durch Anfärbung nach Melliand Textilberichte (1980), S. 271, und (1981) S. 179, ermittelt. Hierbei

zeigte sich, daß auf den Geweben 1 bis 4 eine Polyesterharzschichte, auf den Geweben 5 bis 7 eine Polyacrylat-schichte, auf den Geweben 8 und 9 eine Polyvinylacetat-Schichte und auf dem Gewebe 10 eine Carboxymethyl-zelluloseschichte vorhanden war.

Sowohl vor als auch nach der Behandlung wurde durch quantitative Extraktion in Anlehnung an DIN 54 278 die Präparationsmittelaufgabe beschrieben, wobei jedoch hierbei eine sukzessive Extraktion mit Trichlorethylen und Wasser durchgeführt wurde. In dem Trichlorethylenextrakt wurden für die polyesterhaltigen Gewebe zusätzlich noch, wie vorstehend beschrieben, die Konzentration an mitextrahierten Oligomeren bestimmt und bei den nachfolgenden Werten entsprechend abgezogen. Das Ergebnis der quantitativen Präparationsmittelbe-stimmung ist in der nachfolgenden Tabelle 2 wiedergegeben:

Tabelle 2

	Präparationsmittelaufgabe in Gew.-%	
	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Gewebe 1	4,2	0,2
Gewebe 2	3,8	0,1
Gewebe 3	3,3	0,25
Gewebe 4	2,9	0,15
Gewebe 5	4,7	0,2
Gewebe 6	5,2	0,2
Gewebe 7	5,5	0,25
Gewebe 8	3,8	0,1
Gewebe 9	3,9	0,2
Gewebe 10	4,2	0,4

Wie der vorstehenden Tabelle 2 zu entnehmen ist, wird durch die Behandlung mit dem überkritischen Fluid innerhalb von kürzester Zeit die Schichte soweit entfernt, daß die Ware einwandfrei gefärbt werden konnte.

Beispiel 3

Drei verschiedene Rohwollchargen wurden in einem Laborautoklaven unter folgenden Bedingungen behan-delt:

Fluid:	überkritisches Ethan
Behandlungszeit:	3 Minuten
Behandlungsdruck:	60 bar
Behandlungstemperatur:	40°C

Von jeder der drei Proben wurde vor und nach der Behandlung durch Extraktion in Anlehnung an DIN 54 278 die Konzentration an Faserbegleitstoffen bestimmt, wobei anstelle der in der Norm vorgeschlagenen Lösungs-mittel eine Sukzessivextraktion mit Trichlorethylen, Ethanol und anschließend Wasser durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3

	Auflage an Faserbegleitstoffen in Gew.-%	
	vor der Behandlung	nach der Behandlung
Rohwolle Charge 1	14	0,3
Rohwolle Charge 2	10	0,2
Rohwolle Charge 3	18	0,3

Wie diesen Ergebnissen zu entnehmen ist, zeigen alle drei untersuchten Rohwollproben nach der Behandlung mit dem zuvor genannten überkritischen Fluid hervorragende Werte bezüglich der Restauflagen an Faserbe-gleitstoffen, wobei es sich bei diesen Restauflagen aufgrund von IR-spektroskopischen Untersuchungen über-wiegend um Fette handelt. Aus dem mit den Faserbegleitstoffen beladenen Ethan konnte durch eine Volumen-vergrößerung eine pastöse gelbliche Masse gewonnen werden, die zu 80% aus Wollfett bestand.

Zur Gewinnung von Vergleichswerten wurden die zuvor genannten drei Rohwollproben nacheinander in sechs Bädern behandelt, wobei nach jedem Bad die entsprechende Wollprobe getrocknet wurde. Hierbei waren die Behandlungsbedingungen in den einzelnen Bädern wie folgt:

Bad 1

Behandlungstemperatur: 55°C
 Badzusammensetzung: Wasser

Bad 2

Behandlungstemperatur: 50°C
 Badzusammensetzung: 2 g/l Natriumkarbonat, pH 9,5

Bad 3

Behandlungstemperatur: 45°C
 Badzusammensetzung: 0,5 g/l Natriumkarbonat
 0,5 g/l nichtionogenes Tensid

Bad 4

Behandlungstemperatur: 45°C
 Badzusammensetzung: 0,2 g/l nichtionogenes Tensid

Bad 5 und Bad 6

Behandlungstemperatur: 40°C
 Badzusammensetzung: Wasser

Die Behandlungszeit in jedem Bad betrug jeweils 10 Minuten. Die Rohwolle wurde in jedem Bad während der Behandlung mechanisch bewegt.

Die Ergebnisse dieser konventionellen Rohwollwäsche sind in der nachfolgenden Tabelle 4 wiedergegeben:

Tabelle 4

Auflage an Faserbegleitstoffen in Gew.-% nach der Behandlung im wässrigen System (Bäder 1—6)

Rohwolle Charge 1	1,8
Rohwolle Charge 2	1,1
Rohwolle Charge 3	2,1

Wie dem Vergleich der beiden Tabellen 3 und 4 zu entnehmen ist, sind die Restauflagen an Faserbegleitstoffen jeweils nach der Behandlung bei dem im wässrigen System nach der konventionellen Methode gewaschenen Rohwollchargen 1 bis 3 wesentlich schlechter, wobei es sich bei diesen Restauflagen im wesentlichen um Wollfett handelt, wie dies aufgrund von IR-spektroskopischen Messungen festgestellt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Flächengebilden, Garnen oder tierischen Haaren, bei dem die Flächengebilde, Garne oder Haare zur Entfernung der Faserbegleitstoffe mit einem Fluid behandelt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Fluid ein überkritisches Fluid verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Flächengebilde bzw. Garn mit dem überkritischen Fluid etwa 30 Sekunden bis etwa 60 Minuten, vorzugsweise etwa 2 Minuten bis etwa 15 Minuten, behandelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Flächengebilde bzw. Garn bei Temperaturen zwischen etwa 8°C und etwa 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 31°C und etwa 197°C, behandelt wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck bei der Behandlung zwischen etwa 30 bar und etwa 300 bar variiert wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß als überkritisches Fluid Alkane, Ammoniak, Fluor-Chlor-Alkane, Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid jeweils allein oder in Mischung eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche zur Vorbehandlung von textilen Haaren, insbesondere zur Vorbehandlung von Rohwolle, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Fluid Ethan verwendet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Haare als Haufwerk, insbesondere Preßku-

chen, angeordnet und in diesem Zustand mit dem überkritischen Fluid durchströmt werden.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem überkritischen Fluid ein Moderator zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Moderator Wasser ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Moderator Tenside, insbesondere nichtionische und/oder anionische Tenside, verwendet werden. 5

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Moderator in dem überkritischen Fluid in einer Konzentration zwischen etwa 1 Vol.-% und etwa 10 Vol.-%, vorzugsweise zwischen etwa 2 Vol.-% und etwa 5 Vol.-%, vorhanden ist.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebilde bzw. Garn in einem Flottenverhältnis zwischen etwa 1 : 3 bis 1 : 100, vorzugsweise etwa 1 : 8 bis 1 : 25, behandelt wird. 10

13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung das überkritische Fluid kontinuierlich gereinigt wird.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Behandlung verwendete Fluid durch Expansion regeneriert wird. 15

15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß während der Behandlung der Druck, die Temperatur und/oder das Volumen des Fluids verändert werden.

16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Behandlung mit einem nicht überkritischen Fluid und anschließend eine zweite Behandlung mit einem Fluid im überkritischen Zustand durchgeführt wird. 20

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß bei der ersten Behandlung ein anderes Fluid verwendet wird als bei der zweiten Behandlung.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Flächengebilde bzw. Garn auf einen Warenträger aufgewickelt und im aufgewickelten Zustand behandelt wird. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -